

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118440

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
H05B 33/10  
H05B 33/28  
// C23C 14/02

(21)Application number : 11-295404

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 18.10.1999

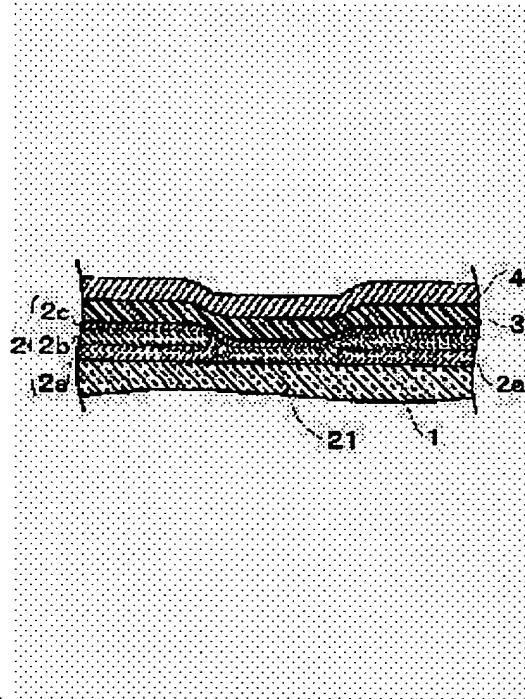
(72)Inventor : ONO HIROTAKA

## (54) FORMING METHOD FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a forming method for a transparent conductive film, which is useful as a transparent electrode of an organic EL element and the like, and have no foreign substances and pin holes.

SOLUTION: Plurality of thin films are deposited on each other to form a transparent conductive film. First, the transparent conductive film made from glass, acrylic resin and the like is washed by processes, such as washing with pure water, ultrasonic washing with acetone, etc., and dried by blowing of nitrogen gas. A first thin film is grown on the surface of the resulting conductive film by vacuum deposition. The first thin film is washed and dried as described above, and a second thin film is grown on the first thin film. In this way, the thin films are deposited in sequence to form a transparent conductive film having a desired thickness. Although pin holes occur on the respective thin films, they are swept off as the next thin film is filled. Also, although pin holes occur the outer thin film, they are out of question by virtue of the presence of the underlying thin film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-118440

(P2001-118440A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl'  
H 01 B 13/00  
H 05 B 33/10  
33/28  
// C 23 C 14/02

識別記号  
503

F I  
H 01 B 13/00  
H 05 B 33/10  
33/28  
C 23 C 14/02

コード\*(参考)  
503 B 3K007  
4K029  
5G323  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-295404

(22)出願日 平成11年10月18日(1999.10.18)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

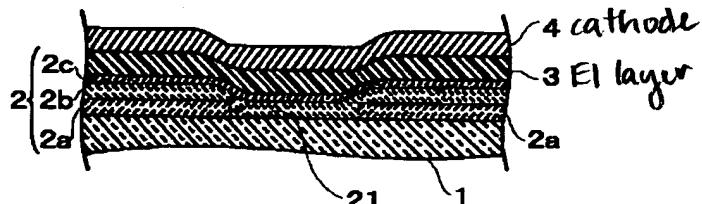
(72)発明者 大野 裕孝  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内  
F ターム(参考) 3K007 AB00 AB05 AB13 AB18 BB01  
CA01 CB01 DA00 DA02 DB03  
EB00 FA01 FA02  
4K029 BA50 BA62 BB02 BC09 GA00  
5G323 BA01 BA02 BB04

(54)【発明の名称】 透明導電膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子等の透明電極として有用であ  
り、異物及びピンホールを有さない透明導電膜の形成方  
法を提供する。

【解決手段】 透明導電膜を複数の薄膜を積層させることにより形成する。先ず、ガラス、アクリル樹脂等からなる透明基板の表面を純水による洗浄、アセトン等を用いた超音波洗浄等の方法により洗浄した後、窒素等を吹き付けて乾燥させ、真空蒸着法等により1層目の薄膜を成膜する。次いで、この薄膜の表面を同様にして洗浄し、乾燥させ、その表面に2層目の薄膜を成膜する。こ  
のようにして薄膜を順次積層させ、所定厚さの透明導電  
膜を形成する。各々の薄膜にピンホールが生じたとしても、このピンホールは次の薄膜が充填されることにより消滅する。また、表層の薄膜にピンホールが生じたとし  
ても、このピンホールは下層の薄膜があるため問題には  
ならない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に複数の薄膜からなる透明導電膜を形成する方法において、洗浄工程と成膜工程とを順次繰り返すことにより形成される上記薄膜を積層させることを特徴とする透明導電膜の形成方法。

【請求項2】 上記薄膜を2層又は3層積層させる請求項1記載の透明導電膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜時に取り込まれる異物が除去されて発生するピンホールが、複数の薄膜のうちの他の層により充填され、その結果、異物もピンホールも含まれず、導電膜としての性能低下のない透明導電膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】真空蒸着などの方法によりガラス基板等の表面に金属酸化物などからなる透明導電膜を形成する場合、従来、所定厚さの導電膜が一回の操作で形成されている。このような透明導電膜を電極として有する製品に有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子があり、この素子においてはガラス基板等の表面に形成される透明導電膜は、通常、陽極とされ、その表面に形成される有機EL膜を介して陰極が設けられる。この有機EL膜は非常に薄いものであり、特に、陽極に塵等の異物が含まれていたり、基板上に突状物があったりした場合は、その部位において更に薄くなつて両極が短絡し、素子全体が発光しなくなることがある。

【0003】また、何らかの理由で異物が脱落すると、異物が付着していた部分は異物で遮られてしまうために、導電膜が成膜されていないピンホールとなる。このようなピンホールが発生した場合は、その部分が発光しない等の問題が生ずる。更に、ピンホールの周縁の段差によって、有機EL膜が局的に薄くなつて絶縁破壊を生ずることもあり、両極が短絡して素子全体が発光しなくなることがある。また、絶縁破壊には至らないまでも、ピンホールの周縁に沿つて有機EL膜にクラックを生じ、ここから雰囲気の水分等が侵入し、有機EL膜が部分的に破壊され、所謂、ダークスポットを生ずることもある。

【0004】特開平11-121172号公報では、有機EL素子における電流リークに大きく関与しているのは基板上の微細な塵であるとされている。そして、粒子の直進性が高い蒸着法により有機層を形成した場合、塵の裏側には粒子が付着せず、その後、粒子が回り込みやすいスパッタ法により電子注入電極を設けた場合、この電極が塵の裏側にも形成され、ホール注入電極と直接接触することになり電流リークを生ずると説明されている。そして、この電流リークを防止するため、有機層はスピニコート法又はディップ法により形成されている。しかし、同公報に記載の技術では、塵が脱落し、ピンホール

を生じた場合については何ら考慮されていない。また、有機層をスピニコート法又はディップ法により形成するため、すべての層を同一の真空処理槽において形成する方法に比べて生産性に劣るとの問題もある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであり、成膜時に異物が取り込まれたとしても洗浄により除去され、異物の除去により発生するピンホールも他の薄膜を成膜する際に充填され、異物もピンホールも含まれず、導電膜としての性能低下のない透明導電膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】第1発明の透明導電膜の形成方法は、基板の表面に複数の薄膜からなる透明導電膜を形成する方法であつて、洗浄工程と成膜工程とを順次繰り返すことにより形成される上記薄膜を積層させることを特徴とする。

【0007】第1発明では、基板を洗浄した後、その表面に第1層目の透明導電性薄膜を形成する。ここで、基板の表面に異物が残っていた場合、この異物は第1層目の薄膜に取り込まれる。次いで、この第1層目の薄膜の表面を洗浄する。この洗浄により第1層目の薄膜に取り込まれていた異物が脱落し、ピンホールが発生する。その後、第1層目の薄膜の表面に第2層目の透明導電性薄膜を形成する。この第2層目の薄膜が第1層目のピンホールに充填され、ピンホールは消滅する。このように洗浄と成膜とを順次繰り返して行うことにより、所要数の薄膜が積層され、異物及びピンホールを含まない所定厚さの透明導電膜を形成することができる。

【0008】基板及び各層の表面の洗浄は、アセトン、イソプロピルアルコール等の比較的沸点の低い有機溶剤を用いた超音波洗浄、及び純水による水洗等により行うことができ、これらを適宜組み合わせて洗浄することができる。また、洗浄後、窒素等の不活性ガスを吹き付けること、或いは80～150℃の高温雰囲気に晒すこと等により乾燥させることが好ましい。薄膜の形成は、真空蒸着法、スピニコート法、キャスト法、スパッタリング法及びLB法等、各種の方法によって行うことができる。

【0009】積層される薄膜の層数は特に限定されないが、ピンホールの周縁における、段差、変形等を抑え、ピンホールの影響を最小限にするためには積層数を多くすることが好ましい。しかし、あまりに多層であると操作が煩雑となり、コストも上昇するため好ましくない。薄膜の層数は、2～5層、特に2～4層とすることができ、特に、第2発明のように、2層又は3層とすることが好ましい。薄膜が2層であっても1層目に発生したピンホールと2層目に発生したピンホールとが重なり、透明導電膜の全厚さを貫通するピンホールとなることはほ

とんど有り得ず、異物及びピンホールを含まない透明導電膜とすることができる。また、薄膜が3層であれば全厚さを貫通するピンホールが発生しないとともに、透明導電膜の全厚さが同程度である場合は各々の薄膜を更に薄くすることができ、ピンホールが発生したとしても、その周縁における段差、変形等は更に抑えられ、陽極と陰極との短絡等が確実に防止される。

【0010】この透明導電膜は、各種の表示素子等において電極として利用することができる。有機EL素子の場合、透明導電膜はガラス製等の透明基板の表面に形成され陽極となる。また、その表面には少なくとも発光層を備える有機EL膜が形成される。透明導電膜の表層の薄膜は下層に他の薄膜が存在するため、透明基板の表面にまで至るピンホールが発生することはない。しかし、その表面に形成される有機EL膜に及ぼす影響を最小限にするため、表層の薄膜の厚さはできる限り薄くすることが好ましい。一方、この薄膜があまりに薄いと下層に存在していたピンホールによる段差、変形等が有機EL膜に影響を及ぼすことになる。そのため、これらを勘案し、各々の薄膜を最適な厚さとすることが好ましい。更に、各薄膜、特に表層の薄膜の厚さを有機EL膜よりも薄くすることによって、ピンホールの影響をより小さくすることもできる。

【0011】2層の薄膜からなる透明導電膜の場合は、表層の厚さ( $t_s$ )の下層の厚さ( $t_1$ )に対する比( $t_s/t_1$ )を0.5~1.0、特に0.6~0.9、更には0.5~0.8程度とすることが好ましい。また、3層の薄膜からなる透明導電膜の場合は、中間層の厚さと下層の厚さとを同程度とし、表層の厚さ( $t_s$ )の中間の厚さ( $t_m$ )に対する比( $t_s/t_m$ )を0.5~1.0、特に0.6~0.9、更には0.5~0.8程度とすることが好ましい。このように各々の薄膜の厚さの比を特定することにより、存在していたピンホールによる段差、変形等の影響が十分に緩和されるとともに、透明導電膜の表面に形成される有機EL膜の品質が損なわれることもない。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、有機EL素子の陽極を構成する透明導電膜の形成に関する実施例により本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例1

この実施例では、3層の薄膜が積層されてなる透明導電膜と、これを陽極とする有機EL素子を製造した。以下、有機EL素子の断面を模式的に表す図1を用いて説明する。

##### (1) 透明導電膜の形成

①ガラス製の透明基板1の表面を純水により洗浄した後、窒素を吹き付けて乾燥させた。次いで、透明基板1を真空処理槽に導入し、真空蒸着法により厚さ120nmの透明導電膜としての第1薄膜2aを形成した。

②第1薄膜2aが形成された透明基板1を真空処理槽から取り出し、第1薄膜2aの表面を純水により洗浄した後、窒素を吹き付けて乾燥させた。次いで、透明基板1を再び真空処理槽に導入し、真空蒸着法により厚さ120nmの透明導電膜としての第2薄膜2bを形成した。  
③第1薄膜2a及び第2薄膜2bが形成された透明基板1を真空処理槽から取り出し、第2薄膜2bの表面を純水により洗浄した後、窒素を吹き付けて乾燥させた。次いで、透明基板1を再び真空処理槽に導入し、真空蒸着法により厚さ60nmの透明導電膜としての第3薄膜2cを形成した。

【0013】このようにして3層の薄膜からなり全厚さ300nmの透明導電膜2を形成した。この透明導電膜2において、第1薄膜2aに異物が含まれていた場合、これが洗浄により取り除かれ、ピンホール21が発生する。しかし、このピンホール21は第2薄膜2bの表面に形成され、積層される第2薄膜2bにより充填され、消滅する。また、この第2薄膜2bの表面に形成され、積層される第3薄膜2cにより、ピンホール21の周縁における段差、変形は更に緩和される。

【0014】透明基板としては、有機EL膜の発光による文字、図形等の視認が損なわれない程度の透明性を有する材質からなるものを使用することができる。また、有機EL素子の表層としての形状を保持し得るだけの強度を有し、且つ表面が容易に傷付かない程度の硬さを有するものが好ましい。そのような基板としては、ガラスの他、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、アクリル樹脂等からなるものを用いることができる。透明性の観点からはガラス及びポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂からなる基板が特に好ましい。この透明基板は無色透明であってもよいし、適宜の色調に着色された着色透明のものであってもよい。

【0015】陽極となる透明導電膜は、金、ニッケル等の金属単体、及びITO、CuI、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の金属化合物などを使用して形成することができ、生産性、安定した導電性等の観点からITOを用いて形成することが特に好ましい。

#### 【0016】(2) 有機EL素子の製造

40 (1)において形成した透明導電膜2をエッチング等により所定形状にバーニングした後、この表面に常法によって有機EL膜3及び陰極4を堆積した。その後、透明導電膜2の、有機EL膜3及び陰極4が形成された面の周縁に封止部材を封止樹脂により接合して有機EL素子を製造した。

【0017】有機EL膜は少なくとも発光層を備え、この発光層の他、正孔輸送層及び/又は電子輸送層を備えていてもよい。また、正孔注入層及び/又は電子注入層を備えていてもよい。有機EL膜を構成する各層は、それぞれ以下の種々の材質により形成することができる。

発光層は、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、及び金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等の金属錯体などにより形成することができる。正孔輸送層はトリフェニルアミン誘導体等により、電子輸送層はアルミニウム錯体等により形成することができる。また、正孔注入層は銅フタロシアニン錯体等により、電子注入層はアルカリ金属のフッ化物又は酸化物等により形成することができる。

【0018】更に、陰極は、マグネシウム—銀合金又はマグネシウムと銀との混合物、ナトリウム、ナトリウム—カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、Al/A<sub>1</sub>O<sub>2</sub>、或いはインジウム、イッテルビウム等によって形成することができる。

【0019】封止部材は、その周縁において透明基板と接合される接合面を有し、その他の部分は、この封止部材と有機EL膜或いは陰極とが接触しない程度の空間が形成される形状であることが好ましい。その材質は特に限定されず、ガラス、樹脂、金属等が使用される。

【0020】封止部材の接合面と、透明基板の有機EL膜及び陰極が形成された面の周縁とは、封止樹脂によって接合される。この接合は、接合面に封止樹脂を塗布し、必要に応じて乾燥させ、硬化させること等により行うことができる。封止樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリレート樹脂等の熱硬化性樹脂の他、光硬化性樹脂などを使用することができる。この光硬化性樹脂は、硬化速度が大きいため特に好ましい。また、輝度の低下等を抑えるため、水分等が透過し難い硬化体が形成される封止樹脂を使用することがより好ましい。尚、水分等の侵入を十分に抑えるためには、接合面における樹脂層の厚さは薄いほうが有利であり、接合性が損なわれない範囲でより薄くすることが好ましい。

#### 【0021】比較例1

図2に示すように300nmの厚さの透明導電膜2を1回の成膜による単層の膜として形成した。この透明導電膜2の表面に常法により有機EL膜と陰極とを堆積し、封止部材を接合して有機EL素子を製造した。この有機EL素子では、実施例1の場合と同様にして発生するビ

ンホール21は透明導電膜2の全厚さを貫通しており、有機EL膜のピンホール21の周縁における段差、変形は非常に大きい。また、この部分における有機EL膜の厚さが薄くなる傾向にある。そのため、ピンホール21の周縁において有機EL膜が絶縁破壊を生じ、透明導電膜2と陰極4とが短絡し、有機EL素子の全面が発光しなくなることが推察される。また、ピンホール21の周縁において有機EL膜3にクラックが発生し、分囲気の水分が侵入して有機EL膜3が部分的に破壊され、ダーラクスポットを生ずることもあり得る。

【0022】尚、本発明においては、上記の実施例に限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、透明導電膜は、有機EL素子の他、液晶ディスプレイ、エレクトロケミカルディスプレイ、電気泳動ディスプレイ及び分散粒子配向型ディスプレイ等の各種の電子ディスプレイにおける透明電極として使用することができる。

#### 【0023】

【発明の効果】第1発明によれば、複数の薄膜が積層されてなる透明導電膜とすることにより、或る層にピンホールが発生しても他の層により充填され、消滅する。そのため、この透明導電膜を陽極として有機EL素子等を製造した場合に、陽極と陰極との短絡により素子の全面が発光しなくなる等の問題を生ずることがない。また、薄膜は、第2発明のように、2~3層とすることが好ましく、これによりピンホールの発生による品質の低下を十分に防止することができ、コストが大きく上昇することもない。

#### 【図面の簡単な説明】

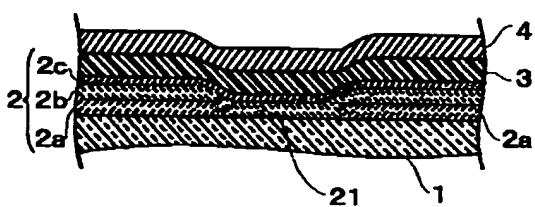
【図1】実施例1における透明導電膜及びこれを陽極とする有機EL素子の断面の概略を表す模式図である。

【図2】比較例1における透明導電膜及びこれを陽極とする有機EL素子の断面の概略を表す模式図である。

#### 【符号の説明】

1；透明基板、2a、第1薄膜、2b；第2薄膜、2c；第3薄膜、2；透明導電膜、3；有機EL膜、4；陰極。

【図1】



【図2】

